

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Wolfgang LORTZ, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: STABILIZED, AQUEOUS SILICON DIOXIDE DISPERSION

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☒ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
- | | |
|------------------------|-------------------|
| <u>Application No.</u> | <u>Date Filed</u> |
| 60/405,739 | August 26, 2002 |
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Germany	102 38 463.0	August 22, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 38 463.0

Anmeldetag: 22. August 2002

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Stabilisierte wässrige Siliciumdioxid-Dispersion

IPC: C 09 C, C 01 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, likely belonging to the President of the German Patent and Trade Mark Office.

Präsident

Stabilisierte, wässrige Siliciumdioxid-Dispersion

Die Erfindung betrifft eine wässrige, im sauren pH-Bereich stabile Siliciumdioxid enthaltende Dispersion, deren Herstellung und Verwendung. Die Erfindung betrifft ferner
5 ein Pulver, welches zur Herstellung der Dispersion verwendet werden kann.

Siliciumdioxid-Dispersionen sind im sauren pH-Bereich in der Regel nicht stabil. Eine Möglichkeit zur Stabilisierung solcher Dispersionen bietet zum Beispiel die Addition von
10 Aluminiumverbindungen.

WO 00/20221 beschreibt eine im sauren Bereich stabile, wässrige Silciumdioxid-Dispersion. Sie wird hergestellt, indem in einem wässrigen Medium Siliciumdioxidpartikel mit Aluminiumverbindungen in Kontakt gebracht werden. Die Menge
15 an Aluminiumverbindung, die zur Herstellung der in der '221 Anmeldung beanspruchten Dispersion nötig ist, kann über das Ansteigen des Zetpotentials verfolgt werden und ist dort erreicht, wo der Anstieg der Zetapotentiale gegen Null geht bzw. ein Plateau erreicht ist. Die '221 Anmeldung
20 beansprucht auch Dispersionen in denen das Zetapotentiale nur 50% des maximal erreichbaren Wertes erreicht. In jedem Fall zeigt das Zetapotentiale der beanspruchten Dispersionen stark positive Werte von bis zu 30 mV. Dies bedeutet, dass die ursprünglich negativen geladenen Siliciumdioxidpartikel
25 durch das Hinzufügen der Aluminiumverbindung nun vollständig kationisiert vorliegen. Die beanspruchte Dispersion weist zwar eine gute Stabilität auf, stellt jedoch, da die Oberfläche mit positiv geladenen Aluminiumspezies belegt ist, keine Siliciumdioxid-
30 Dispersion mehr dar. Dies ist von Nachteil bei Anwendungen bei denen die Dispersion mit anionischen Substanzen oder Dispersionen in Kontakt gebracht wird. Dabei kann es beispielsweise zu unerwünschten Ausflockungen oder Sedimentation kommen.

US 2,892,797 dagegen beschreibt eine wässrige Siliciumdioxid-Dispersion, die durch Behandlung mit einem Alkalimetallat stabilisiert wird. Besonders bevorzugt ist Natriumaluminat. Die Stabilisierung erfolgt durch das Anion, zum Beispiel $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Die Dispersionen sind gewöhnlich stabil in einem pH-Bereich zwischen 5 und 9. Das Zetapotential, des so behandelten Pulvers, weist ein negatives Zetapotential auf. Als nachteilig bei diesem Verfahren kann sich die nachträgliche Entfernung des Kations, zum Beispiel durch Ionenaustauschverfahren, erweisen. Bei speziellen Anwendungen, wie zum Beispiel beim chemisch-mechanischen Polieren, sind Alkalikationen in der Regel unerwünscht. Nachteilig ist ferner die geringe Stabilität in stärker sauren Medien unterhalb pH 5.

Aufgabe der Erfindung ist es eine Siliciumdioxid-Dispersion bereitzustellen, die im sauren Bereich stabil ist, ohne dass die Eigenschaften des Siliciumdioxidpulvers durch Umladen auf der Partikeloberfläche verändert werden müssen.

Gegenstand der Erfindung ist eine wässrige Dispersion enthaltend Siliciumdioxidpulver mit einem Gehalt an Siliciumdioxid von 10 bis 60 Gew.-%, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass

- die Dispersion in einem pH-Bereich zwischen 2 und 6 stabil ist,
- die Dispersion zusätzlich mindestens eine Verbindung enthält, die in wässriger Lösung im pH-Bereich zwischen 2 und 6 wenigstens teilweise in Form mehrwertiger Kationen löslich ist und die Kationen in einer silicatischen Umgebung als anionischer Bestandteil der Partikeloberfläche des Siliciumdioxidpulvers stabil sind,
- das Verhältnis der kationenliefernden Verbindung und der Oberfläche des Siliciumdioxides zwischen

0,001 und 0,1 mg kationenliefernde Verbindung/m²
Siliciumdioxid-Oberfläche liegt, wobei die
kationenliefernde Verbindung als Oxid berechnet ist
und

- 5 das Zetapotential der Dispersion Werte kleiner Null
oder gleich Null aufweist.

Das Zetapotential ist das nach außen wirksame Potential der
Teilchen und stellt ein Maß der elektrostatischen
Wechselwirkung zwischen einzelnen Partikeln dar. Es spielt
10 eine Rolle bei der Stabilisierung von Suspensionen und
insbesondere von Dispersionen mit dispergierten,
ultrafeinen Partikeln. Das Zeta-Potential kann
beispielsweise bestimmt werden durch Messung des
kolloidalen Vibrationsstroms (CVI) der Dispersion oder
15 durch Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität.

Unter kationenliefernden Verbindungen gemäss Erfindung sind
stets solche zu verstehen, die in wässriger Lösung im pH-
Bereich zwischen 2 und 6 wenigstens teilweise in Form
mehrwertiger Kationen löslich sind und wobei diese Kationen
20 in einer silicatischen Umgebung als anionisches Zentrum
stabil sind. Dies sind Verbindungen, die Ca, Sr, Ba, Be,
Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Sn, Pb, Fe, Cr, Al, Sc, Ce, Ti und Zr
als Kation aufweisen.

Unter silicatische Umgebung ist zu verstehen, dass die
25 Kationen der oben genannten Metalle in Form von Metall-
Sauerstoff-Bindungen mit den Siliciumatomen der
Siliciumdioxidoberfläche vorliegen. Sie können auch
Siliciumatome in der Siliciumdioxidstruktur ersetzen.

Unter einem anionischen Bestandteil ist ein Bestandteil zu
30 verstehen, der die negative Ladung der Oberfläche eines
Siliciumdioxidpulvers, gemessen als Zetapotential, nicht
verändert oder zu negativeren Werten hin verschiebt.

Unter stabil ist zu verstehen, dass die Partikel des Siliciumdioxidpulvers in der Dispersion nicht weiter agglomerieren und die Viskosität der Dispersion innerhalb eines Zeitraums von mindestens einer Woche sich nicht oder
5 nur geringfügig (Anstieg der Viskosität um weniger als 10%) ändert.

Bevorzugte kationenliefernde Verbindungen können amphotere Verbindungen mit Be, Zn, Al, Pb, Fe oder Ti als Kation und Mischungen dieser Verbindungen sein.

10 Amphotere Verbindungen sind solche, die sich bei gegebenen pH gegenüber einer stärkeren Säure als Base und gegenüber einer stärkeren Base als Säure verhalten.

Besonders bevorzugte kationenliefernde Verbindungen können Aluminiumverbindungen sein, wie zum Beispiel

15 Aluminiumchlorid, Aluminiumhydroxychloride der allgemeinen Formel $\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}$ mit $x=2-8$, Aluminiumchlorat, Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, Aluminiumhydroxynitrate der allgemeinen Formel $\text{Al}(\text{OH})_x\text{NO}_3$ mit $x=2-8$, Aluminiumacetat, Alaune wie Aluminiumkaliumsulfat oder
20 Aluminiumammoniumsulfat, Aluminiumformiate, Aluminiumlactat, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxidacetat, Aluminiumisopropylat, Aluminiumhydroxid, Aluminiumsilikate und deren Gemische. Aluminiumsilikat kann beispielsweise Sipernat 820 A, Fa. Degussa AG sein, welches ein
25 feinteiliges Aluminiumsilikat mit ca. 9,5 Gew.-% Aluminium als Al_2O_3 und ca. 8 Gew.-% Natrium als Na_2O , oder ein Natriumaluminiumsilikat in Form eines Zeolith A sein.

Die Art des Siliciumdioxidpulvers in der erfindungsgemässen Dispersion ist nicht beschränkt. So können durch Sol-Gel-
30 Verfahren, durch Fällungsverfahren oder durch pyrogen Verfahren hergestellte Siliciumdioxidpulver eingesetzt werden. Es kann ein mit Siliciumdioxid vollständig oder teilweise umhülltes Metalloxidpulver sein, unter der

Maßgabe, dass dessen Zetapotential im pH-Bereich zwischen 2 und 6 gleich oder kleiner Null ist.

Bevorzugt kann pyrogen hergestelltes Siliciumdioxidpulver eingesetzt werden.

- 5 Unter pyrogen gemäß der Erfindung ist die Bildung von Siliciumdioxid durch Flammenhydrolyse einer siliciumhaltigen Verbindung oder von siliciumhaltigen Verbindungen in der Gasphase in einer Flamme, die durch die Reaktion von einem Brenngas und einem sauerstoffhaltigen
- 10 Gas, bevorzugt Luft, erzeugt wird, zu verstehen. Geeignete siliciumhaltige Verbindungen sind zum Beispiel Siliciumtetrachlorid, Methyltrichlorsilan, Ethyltrichlorsilan, Propyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Alkoxysilane und deren Mischungen.
- 15 Besonders bevorzugt ist Siliciumtetrachlorid. Geeignete Brenngase sind Wasserstoff, Methan, Ethan, Propan, wobei Wasserstoff besonders bevorzugt ist. Bei der Flammenhydrolyse werden zunächst hochdisperse, nicht poröse Primärpartikel gebildet, die im weiteren Reaktionsverlauf
- 20 zu Aggregaten zusammenwachsen und diese sich weiter zu Agglomeraten zusammenlagern können. Die Oberfläche der pyrogen hergestellten Siliciumdioxidpartikel weisen Silanolgruppen (Si-OH) und Siloxangruppen (Si-O-Si) auf.
- 25 Pyrogen hergestellte Siliciumdioxidpulver umfassen auch dotierte Siliciumdioxidpulver und pyrogen hergestellte Silicium-Metall-Mischoxidpulver, unter der Maßgabe, dass deren Zetapotential im pH-Bereich zwischen 2 und 6 gleich oder kleiner Null ist.

- 30 Die Herstellung dotierter Pulver ist beispielsweise in DE-A-196 50 500 beschrieben. Typische Dotierkomponenten sind zum Aluminium, Kalium, Natrium oder Lithium. Der Anteil der Dotierkomponente ist in der Regel nicht größer als 1 Gew.-%.

Unter pyrogen hergestellten Mischoxidpulver sind solche zu verstehen, bei denen beide Vorläufer des Mischoxides gemeinsam in der Flamme hydrolysiert werden. Typische Mischoxidpulver sind Silicium-Aluminium-Mischoxide oder
5 Silicium-Titan-Mischoxide.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann das Verhältnis der kationenliefernden Verbindung und der Oberfläche des Siliciumdioxides bevorzugt zwischen 0,0025 und 0,04, und besonders bevorzugt zwischen 0,005 und 0,02 mg
10 kationenliefernde Verbindung/m² Siliciumdioxid-Oberfläche liegen.

Die Siliciumdioxid-Oberfläche entspricht der nach DIN 66131 bestimmten spezifischen Oberfläche des Siliciumdioxidpulvers. Die BET-Oberfläche kann zwischen 5
15 und 600 m²/g liegen, wobei der Bereich zwischen 30 und 400 m²/g bevorzugt und der Bereich zwischen 50 und 300 m²/g besonders bevorzugt ist.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Dispersion liegt zwischen 2 und 6. Bevorzugt kann er zwischen 3 und 5,5 liegen.
20 Besonders bevorzugt kann er bei einer BET-Oberfläche des Siliciumdioxidpulver von bis zu 50 m²/g zwischen 3 und 4, bei einer BET-Oberfläche zwischen 50 und 100 m²/g zwischen 3,5 und 4,5, bei einer BET-Oberfläche zwischen 100 und 200 m²/g zwischen 4 und 5 und bei einer BET-Oberfläche von mehr
25 als 200 m²/g zwischen 4,5 und 5,5 liegen.

Der pH-Wert kann, falls erforderlich, durch Säuren oder Basen eingestellt werden. Bevorzugte Säuren können Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Carbonsäuren, wie zum Beispiel Essigsäure, Oxalsäure oder Zitronensäure
30 sein. Bevorzugte Basen können Alkalihydroxide, wie KOH oder NaOH, Ammoniak, Ammoniumsalze oder Amine sein. Falls erforderlich können durch Zugabe von Salzen Puffersysteme gebildet werden.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann die Viskosität der erfindungsgemäßen Dispersion, bei einer Scherenergie von $1,28 \text{ s}^{-1}$, mindestens 10% niedriger sein als die Viskosität einer Dispersion gleicher Zusammensetzung, jedoch ohne kationenliefernde Verbindung. Bevorzugterweise kann die Viskosität 25%, besonders bevorzugterweise kann sie 50% niedriger sein, als bei einer Dispersion gleicher Zusammensetzung, jedoch ohne kationenliefernde Verbindung.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann die Anzahl der Agglomerate mit einer Größe von mehr als $1 \mu\text{m}$ in der erfindungsgemäßen Dispersion mindestens 50% niedriger sein als die Anzahl in einer Dispersion gleicher Zusammensetzung, jedoch ohne kationenliefernde Verbindung. Bevorzugterweise kann die Anzahl der Agglomerate mit einer Größe von mehr als $1 \mu\text{m}$ 75%, besonders bevorzugterweise kann sie 90% niedriger sein, als bei einer Dispersion gleicher Zusammensetzung, jedoch ohne kationenliefernde Verbindung.

Die erfindungsgemäße Dispersion kann ferner Konservierungsstoffe enthalten. Geeignete Konservierungsmittel können zum Beispiel Benzylalkoholmono(poly)hemiformal, Tetramethylolacetylendiharnstoff, Formamidmonomethylol, Trimethylolharnstoff, N-Hydroxymethylformamid, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol, 1,6-Dihydroxy-2,5-dioxahexan, Chlormethylisothiazolinon, Orthopenylphenol, Chloracetamid, Natriumbenzoat, Octylisothiazolon, Propiconazol, Iodpropinylbutylcarbamat, Methoxycarbonylaminobenzimidazol, 1,3,5-Triazin-Derivate, Methylisothiazolinon, Benzisothiazolinon und Mischungen hiervon sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass Siliciumdioxidpulver und mindestens eine kationenliefernde Verbindung in einer Menge zwischen $0,001$ und $0,1 \text{ mg kationenliefernde Verbindung/m}^2$

Siliciumdioxid-Oberfläche in einem wässrigen Medium unter Bewegung in Kontakt gebracht werden.

- Unter Bewegung in Kontakt bringen ist zum Beispiel Rühren oder Dispergieren zu verstehen. Zur Dispergierung eignen sich zum Beispiel Dissolver, Zahnradscheibe, Rotor-Stator-Maschinen, Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen. Höhere Energieeinträge sind mit einem Planetenknetter/-mixer möglich. Die Wirksamkeit dieses Systems ist jedoch mit einer ausreichend hohen Viskosität der bearbeiteten Mischung verbunden, um die benötigten hohen Scherenergien zum Zerteilen der Teilchen einzubringen. Mit Hochdruckhomogenisatoren können wässrige Dispersionen mit Aggregatgrößen in der Dispersion von kleiner als 200 nm erhalten werden.
- Bei diesen Vorrichtungen werden mindestens zwei unter hohem Druck stehende vordispersierte Suspensionsströme über eine Düse entspannt. Beide Dispersionsstrahlen treffen exakt aufeinander und die Teilchen mahlen sich selbst. Bei einer anderen Ausführungsform wird die Vordispersion ebenfalls unter hohem Druck gesetzt, jedoch erfolgt die Kollision der Teilchen gegen gepanzerte Wandbereiche. Die Operation kann beliebig oft wiederholt werden um kleinere Teilchengrößen zu erhalten.

- Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion kann so ausgeführt werden, dass die kationenliefernde Verbindung, in fester Form oder als wässrige Lösung, zu einer wässrigen Dispersion von Siliciumdioxid gegeben wird.

- Es kann auch so ausgeführt werden, dass das Siliciumdioxidpulver auf einmal oder portionsweise zu einer wässrigen Lösung der kationenliefernden Verbindung gegeben wird.

Weiterhin ist es möglich das Siliciumdioxidpulver und die kationenliefernde Verbindung gleichzeitig, portionsweise oder kontinuierlich, in die flüssige Dispersionsphase eingetragen wird.

- 5 Unter gleichzeitig ist hierbei auch zu verstehen, dass das Siliciumdioxidpulver und die kationenliefernde Verbindung in Form einer physikalischen oder chemischen Mischung bereits vorgemischt sein können.

10 Ein solches Pulver, bei dem mindestens eine kationenliefernde Verbindung und Siliciumdioxidpulver vorliegt und wobei der Anteil der kationenliefernden Verbindung, gerechnet als Oxid, zwischen 0,001 und 0,1 mg kationenliefernde Verbindung /m² Siliciumdioxid-Oberfläche liegt, ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

- 15 Eingeschlossen sind typische Verunreinigungen seitens der Ausgangsstoffe und durch die Herstellung eingeschleppte Verunreinigungen. Der Anteil der Verunreinigungen liegt bei kleiner als 1 Gew.-%, gewöhnlich bei kleiner als 0,1 Gew.-%.

- 20 Bevorzugt kann die kationenliefernde Verbindung eine Aluminiumverbindung und das Siliciumdioxid ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxidpulver sein.

Das erfindungsgemäße Pulver lässt sich rasch in wässrige Medien einarbeiten.

- 25 Es kann im einfachsten Fall durch eine physikalische Mischung von Siliciumdioxidpulver und mindestens einer kationenliefernden Verbindung hergestellt werden. Zweckmässigerweise werden dabei einzelne Gebinde vollständig verbraucht. Dadurch ist es nicht notwendig eine
30 homogene Verteilung von Siliciumdioxid und kationenliefernder Verbindung vorliegen zu haben.

Das erfindungsgemäße Pulver kann weiterhin auch durch
Aufsprühen mindestens einer im pH-Bereich < 6 löslichen
oder durch chemische Reaktion im pH-Bereich < 6
kationenliefernde Verbindung auf Siliciumdioxidpulver
5 erhalten werden. Das Aufsprühen der Lösung der
kationenliefernden Verbindung kann in beheizten Mischern
und Trocknern mit Sprüheinrichtungen kontinuierlich oder
ansatzweise durchgeführt werden. Geeignete Vorrichtungen
können zum Beispiel sein: Pflugscharmischer, Teller-,
10 Wirbelschicht- oder Fliessbettrockner.

Die Lösung der kationenliefernde Verbindung kann mit einer
Ultraschall-Düse aufgesprüht bzw. vernebelt werden.
Gegebenenfalls kann der Mischer auch beheizt werden.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Pulver durch Abscheiden
15 von Dampf einer kationenliefernde Verbindung,
beispielsweise Aluminiumchlorid, in einem Wirbelbett oder
Mischer erhalten werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung
der erfindungsgemäßen Dispersion zum chemisch-mechanischen
20 Polieren von Metalloberflächen, insbesondere zum Polieren
von Kupferoberflächen, zur Herstellung von ink-jet-
Papieren, für Gelbatterien, zur Klärung/Schönung von Wein
und Fruchtsäften, für wasserbasierende Dispersionsfarben
zur Verbesserung des Schwebeverhaltens der Pigmente und
25 Füllstoffe und zur Erhöhung der Kratzfestigkeit,
Verbesserung der Stabilität und der „Schwärze“ von
Rußdispersionen für Ink-Jet-Tinten, Stabilisierung von
Emulsionen und Dispersionen im Biozid-Bereich, als
Verstärker bei Naturlatex und synthetischen Latices, zur
30 Herstellung von Latex/Gummi Artikeln wie Handschuhen,
Kondomen, Baby-Schnullern oder Schaumgummi, im Sol-Gel-
Bereich, zur Beseitigung von Oberflächenklebrigkeiten
(Antiblocking), zur Erzielung eines Antirutscheffektes
(Antislip) bei Papier und Kartonagen, zur Verbesserung der

Rutschfestigkeit, zur Herstellung optischer Fasern, zur Herstellung von Quarzglas.

Es ist überraschend, dass eine mit einer kationenliefernden Verbindung in Kontakt gebrachte Siliciumdioxid-Dispersion
5 im sauren Bereich gute Stabilität zeigt und gleichzeitig die Oberfläche der Siliciumdioxidpartikel ihre negative Oberflächenladung beibehält beziehungsweise sogar verstärkt.

Der Mechanismus dieser Stabilisierung ist noch nicht
10 geklärt. Es muß jedoch ein anderer sein als der in WO 00/20221 beschriebene. Hier werden Siliciumdioxidpartikel komplett durch positiv geladene Aluminiumspezies umgeladen, und die Partikel erhalten dadurch eine positiv geladene Hülle.

15 Der Mechanismus muß auch ein anderer sein als in US 2,892,797 beschrieben. Hier wird ein negatives geladenes Metallation in die Oberfläche eines Siliciumdioxidpartikels eingebaut. Die so veränderten Partikel weisen zwar, wie die Partikel in der erfindungsgemäßen Dispersion, eine negative
20 Oberflächenladung auf, zeigen im sauren pH-Bereich jedoch eine geringe Stabilität.

Beispiele

Analysenverfahren

Das Zeta-Potential wird bestimmt mit einem Gerät des Typs DT-1200 der Firma Dispersion Technology Inc., nach dem CVI-
5 Verfahren.

Die Viskosität der Dispersionen wurde mit einem Rotations-
Rheometer der Firma Physica Model MCR 300 und dem Meßbecher
CC 27 ermittelt, wobei bei Scherraten zwischen 0,01 bis 500
s⁻¹ und 23°C gemessen wird. Angegeben wird die Viskosität
10 bei einer Schergeschwindigkeit von 1,28 s⁻¹. Diese
Schergeschwindigkeit liegt in einem Bereich in dem
strukturviskose Effekte deutliche Auswirkungen zeigen.

Die Partikel-/Agglomeratgrößen wurden mit den Geräten LB
500 und LA 300, beide Fa. Horiba, oder einem Gerät
15 Zetasizer 3000 HSA der Fa. Malvern bestimmt.

Dispergierung

Als Dispergiervorrichtungen wurden zum Beispiel ein
Dissolver vom Typ Dispermat AE-3M, Fa. VMA-GETZMANN mit
einem Dissolververschleißdurchmesser von 80 mm oder ein
20 Rotor/Stator-Dispergieraggregat vom Typ Ultra-Turrax T 50
der Firma IKA-WERKE mit den Dispergierwerkzeugen S50N -
G45G verwendet. Bei Verwendung von Rotor-Stator-Geräten
wird der Ansatzbehälter auf Raumtemperatur gekühlt.

Die Dispergierung kann auch mittels einer Hochenergiemühle
25 durchgeführt werden. Für Ansätze mit je 50 kg
Siliciumdioxidpulver wurden in einem 60 l Edelstahl-
Ansatzbehälter ein Teil des VE-Wassers vorgelegt. Mit Hilfe
eines Dispergier- und Saugmischers der Firma Ystrahl Typ
Conti-TDS 3 wird die entsprechende Menge Aerosil-Pulver
30 eingesaugt und grob vordispergiert. Während des
Pulvereintrages wird durch Zugabe von Natronlauge und
Aluminiumchloridlösung ein pH-Wert von 3,5 +- 0,3 gehalten.

Nach dem Pulvereintrag wird die Dispergierung mit der Conti TDS 3 (Statorschlitzbreite von 4 mm) bei geschlossenem Saugstutzen und maximaler Drehzahl vervollständigt. Durch Zugabe von weiterer Natronlauge wurde vor der Rotor/Stator-Dispergierung ein pH von 3,5 eingestellt, der sich auch nach einer 15 minütigen Dispergierung nicht verändert hat. Durch Zugabe der restlichen Wassermenge wurde eine SiO₂-Konzentration von 20 Gew.-% eingestellt. Diese Vordispersion wird mit einer Hochenergiemühle, Typ Ultimaizer System, Firma Sugino Machine Ltd., Modell HJP-25050, bei einem Druck von 250 MPa und einem Diamatdüsendurchmesser von 0,3 mm und zwei Mahl-Durchgängen vermahlen.

15 Chemikalien

Als Siliciumdioxidpulver wurden die Aerosiltypen 50,90,200 und 300 der Fa. Degussa AG eingesetzt. Als wasserlösliche Aluminiumverbindung wurde AlCl₃ in Form des Hexahydrates eingesetzt. Zwecks leichterer Dosierung und Homogenisierung wurde eine 1 gewichtsprozentige Lösung, bezogen auf Al₂O₃, verwendet. Für pH-Korrekturen wurde eine 1 N NaOH-Lösung oder eine 1N HCl-Lösung verwendet.

Um die Dispersionen bezüglich ihrer Viskosität vergleichen zu können wird gegebenenfalls durch Zugabe von weiterer 1N NaOH ein einheitlicher pH-Wert von 3,5 eingestellt.

Dispersionen

Die unterschiedlichen Ansatzgrößen und die Eigenschaften der erhaltenen Dispersionen sind Tabelle 1 und 2 zu entnehmen.

Beispiel 1a (Vergleichsbeispiel)

100 g Aerosil 50 (ca. BET-Oberfläche 50 m²/g) wurden mittels eines Dissolvers bei einer Einstellung von ca. 1800 U/min portionsweise in 385 g VE-Wasser eingearbeitet. Dabei resultierte ein pH-Wert von 3,5. Anschliessend wurden die noch fehlenden 15 g VE-Wasser zum Erzielen einer 20 prozentigen Dispersion hinzugegeben und nachfolgend 15 Minuten bei 2000 U/min und 15 min mittels eines Ultra Turrax bei ca. 5000 U/min dispergiert.

10 Beispiele 1b-g

100 g Aerosil 50 wurden mittels eines Dissolvers bei einer Einstellung von ca. 1800 U/min in 385 g VE-Wasser und 1,25 g einer 1 gewichtsprozentigen, wässrigen Aluminiumchloridlösung (bezogen auf Aluminiumoxid) portionsweise eingearbeitet. Dabei resultierte ein pH-Wert von 3,4. Er wurde durch Zugabe von 0,7 g 1N NaOH auf pH 3,5 eingestellt. Nun wurden noch die fehlenden 13,1g Wasser zum Erzielen einer 20 gewichtsprozentigen Dispersion hinzugegeben und nachfolgend 15 Minuten bei 2000 U/min und 15 min mit einem Ultra Turrax bei ca. 5000 U/min dispergiert.

Die Beispiele 1c-g wurden analog 1b durchgeführt.

Beispiel 2a (Vergleichsbeispiel)

100 g Aerosil 90 wurden mittels eines Dissolvers bei einer Einstellung von ca. 1800 U/min portionsweise in 370 g VE-Wasser eingearbeitet und 15 Minuten bei 2000 U/min nachdispergiert. Anschliessend wird der pH-Wert mit 1N HCl auf 3,5 eingestellt, und 15 Minuten mit einem Ultra Turrax bei ca. 5000 U/min dispergiert. Anschliessende restliches Zugabe von Wasser, um eine 20 gewichtsprozentige Dispersion zu erhalten, und erneute Einstellung des pH-Wertes auf 3,5.

Beispiel 2b

100 g Aerosil 90 wurden abwechselnd portionsweise mittels eines Dissolvers bei einer Einstellung von ca. 1800 U/min in 370 g VE-Wasser eingearbeitet und bei einer Einstellung von ca. 2000 U/min nachdispergiert. Anschliessend wurden unter Dispergierung mit einem Ultra Turrax bei ca. 5000 U/min 2,50 g einer 1 gewichtsprozentigen Lösung (bezogen auf Aluminiumoxid) von Aluminiumchlorid zugegeben und 15 Minuten dispergiert. U/min und 15 min mit einem Ultra Turrax bei ca. 5000 U/min dispergiert. Nachfolgend wurden 26,3 g VE-Wasser und 1,24 g 1N NaOH hinzugegeben um eine 20 gewichtsprozentige Dispersion mit einem pH-Wert von 3,5 zu erhalten.

Beispiel 3a (Vergleichsbeispiel)

Es wurden 250 g VE-Wasser und 20 g einer 1 gewichtsprozentigen, wässrigen Aluminiumchloridlösung (bezogen auf Aluminiumoxid) vorgelegt. Mittels eines Dissolvers wurde portionsweise Aerosil 90 zugegeben. Dabei wurde der pH-Wert auf 3,5 gehalten. Nach Zugabe von ca. 40 g Aerosil 90 Pulver verdickte die Dispersion sehr stark und es war keine weitere Zugabe mehr möglich war.

Beispiele 3b,3c

100 g Aerosil 90 wurden mittels eines Dissolvers in 250 g VE-Wasser eingearbeitet und 10 g einer 1 Gew.-%igen, wässrigen Aluminiumchloridlösung (bezogen auf Aluminiumoxid) von und 1N NaOH abwechselnd portionsweise zugegeben, so dass der pH-Wert zwischen 3,3 und 4,2 lag. Anschliessend wurden mittels eines Ultra-Turrax bei 5000 U/min abwechselnd, portionsweise weitere 100g Aerosil 90 und weitere 10 g einer 1 gewichtsprozentigen Aluminiumchloridlösung (bezogen auf Aluminiumoxid) und soviel 1N NaOH zugegeben, dass der pH-Wert am Ende der Zugabe bei 3,5 lag.

Im Beispiel 3c wurde ein pH-Wert von 4,0 eingestellt.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

50 g Aerosil 90 (wurden mittels eines Dissolvers bei einer Einstellung von ca. 1800 U/min portionsweise in 350 g VE-Wasser eingearbeitet und 15 Minuten bei 2000 U/min nachdispergiert. Anschliessend wurden unter Dispergierung mit einem Ultra Turrax bei ca. 5000 U/min 100 g einer 1 gewichtsprozentigen Lösung (bezogen auf Aluminiumoxid) von Aluminiumchlorid zugegeben und 15 Minuten dispergiert und der pH-Wert von 2 mit 30%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 3,5 gebracht.

Beispiele 5

Beispiel 5a wurde analog zu 2a durchgeführt. Die Beispiele 5b-d wurden analog 2b durchgeführt. Für die Beispiele 5e-g wurde ca. 100 ml der Dispersion des Beispiels 5d tropfenweise mit 30%iger Natronlauge auf die in der Tabelle 2 genannten pH-Werte gebracht, mit einem Magnetrührer ca. 5 Minuten homogenisiert und jeweils das Zeta-Potential gemessen.

Beispiele 6

Beispiel 6a wurde analog zu 2a durchgeführt. Die Beispiele 6b-d wurden analog 2b durchgeführt.

Fig. 1 zeigt das Zeta-Potential in mV (♦) und die Viskosität in mPas (o) der Beispiele 1a-g in Abhängigkeit von $\text{mg Al}_2\text{O}_3/\text{m}^2 \text{ SiO}_2$ -Oberfläche.

Beispiel 7 - Pulverherstellung

In einem 20 l Lödige Mischer werden 500 g Siliciumdioxidpulver (Aerosil 200, Fa. Degussa) vorgelegt. Bei einer Drehzahl 250 upm werden 20 g einer 5

- 5 gewichtsprozentigen (bezogen auf Al_2O_3) Aluminiumchloridlösung mit einer Sprühleistung von ca. 100 ml/h innerhalb von 10 - 15 min. aufgebracht. Das Pulver weist 0,01 mg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{m}^2$ Siliciumdioxidoberfläche, eine BET-Oberfläche von 202 m^2/g und eine Stampfdichte von ca. 60
- 10 g/l auf. Der Wassergehalt beträgt ca. 4% und kann, falls gewünscht, durch Beheizen des Wischers oder Nachtrocknen im Trockenschrank, Drehrohr, Wirbelbett reduziert werden. Eine wässrige Dispersion (20 Gew.-%) weist einen pH-Wert von 2,6 auf.

Tabelle 1: Wässrige Aerosil-Dispersionen⁽¹⁾

Beispiel	BET SiO ₂	Al ₂ O ₃ ⁽²⁾	Vorlage VE-H ₂ O	Summe VE-H ₂ O	1N NaOH
	[m ² /g]	[mg]	[g]	[g]	[g]
1a	50	0	375	400	-
1b	50	12,5	375	398,1	0,7
1c	50	25	375	395,8	1,7
1d	50	50	375	393,1	1,9
1e	50	75	375	389,1	2,0
1f	50	100	375	387,9	2,1
1g	50	200	375	376,8	2,5
2a	90	0	370	399,8	0,2 ⁽³⁾
2b	90	25	370	396,3	1,2
2c	90	100	370	385,0	5,0
2d	90	200	370	370,9	9,1
3a	90	200	250	-	-
3b	90	200	250	268,8	11,2
3c	90	200	250	268,3	11,7
4	90	1000	350	-	7 ⁴⁾
5a	200	0	360	399,9	0,1 ⁽³⁾
5b	200	25	360	396,0	1,5
5c	200	100	360	382,9	7,1
5d	200	200	360	367,2	12,8
5e	200	200	360	367,2	12,5 ⁵⁾
5f	200	200	360	367,2	12,5 ⁵⁾
5g	200	200	360	367,2	12,5 ⁵⁾
6a	300	0	330	399,8	0,2 ⁽³⁾
6b	300	200	330	368,6	11,4
6c	300	300	330	352,0	18,0
6d	300	400	330	331,2	28,8

1) bei allen Versuchen je 100 g SiO₂, außer 3: 200 g und 4: 50 g; Bsp. 1: Aerosil 50, Bsp. 2,3,4: Aerosil 90, Bsp. 5: Aerosil 200, Bsp.6: Aerosil 300, alle Degussa AG;

2) Al₂O₃ eingesetzt als AlCl₃;

3) 1N HCl anstelle von 1N NaOH;

4) 30%-ige Natronlauge;

5) zusätzlich einige Tropfen 30%ige Natronlauge, um den entsprechenden pH-Wert in Tabelle 2 zu erreichen

Tabelle 2: Analytische Daten der Dispersionen⁽¹⁾

Beispiel	Gehalt SiO ₂	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	pH der Dispersion	Zeta- Potential	Visko- sität ⁽²⁾
	[Gew. %]	[mg/m ²]		[mV]	[mPas]
1a	20	0	3,6	-0,8	1142
1b	20	0,0025	3,5	-9,8	846
1c	20	0,0050	3,4	-14,2	50
1d	20	0,0100	3,3	-15,0	55
1e	20	0,0150	3,4	-14,4	104
1f	20	0,0200	3,0	-5,3	60
1g	20	0,0400	3,1	-3,9	970
2a	20	0	3,3	-0,5	246
2b	20	0,0028	3,2	-10,0	95
2c	20	0,0111	3,1	-9,9	40
2d	20	0,0222	3,0	-6,5	82
3a	⁽³⁾	0,0111	-	-	-
3b	40	0,0111	3,2	-11,4	205
3c	40	0,0111	4,0	-13,3	n.b. ⁽⁴⁾
4	10	0,222	3,3	+ 25	n.b.
5a	20	0	3,5 3	-0,4 3	⁽⁵⁾
5b	20	0,0013	3,4	-4,1	1080
5c	20	0,0050	3,0	-6,2	672
5d	20	0,0100	3,1	-6,3	864
5e	20	0,0100	3,4	-7,75	n.b.
5f	20	0,0100	5,0	-9,5	n.b.
5g	20	0,0100	6,0	-11,3	n.b.
6a	20	0	-	-	(5)
6b	20	0,0067	3,3	-6,6	1520
6c	20	0,0100	3,3	-6,7	537
6d	20	0,0133	3,4	-5,2	1160

- 5 1) gemessen nach einer Woche;
 2) Scherrate von 1,28 s⁻¹;
 3) keine 40 prozentige Dispersion herstellbar;
 4) n.b. = nicht bestimmt;
 5) Dispersion geliert

Patentansprüche:

1. Wässrige Dispersion enthaltend Siliciumdioxidpulver mit einem Gehalt an Siliciumdioxid von 10 bis 60 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, dass
 - 5 - die Dispersion in einem pH-Bereich zwischen 2 und 6 stabil ist,
 - 10 - die Dispersion zusätzlich mindestens eine Verbindung enthält, die in wässriger Lösung im pH-Bereich zwischen 2 und 6 wenigstens teilweise in Form mehrwertiger Kationen löslich ist und diese in einer silicatischen Umgebung als anionischer Bestandteil der Partikeloberfläche des Siliciumdioxidpulvers stabil sind,
 - 15 - das Verhältnis der kationenliefernden Verbindung und der Oberfläche des Siliciumdioxides zwischen 0,001 und 0,1 mg kationenliefernde Verbindung/m² Siliciumdioxid-Oberfläche liegt, wobei die kationenliefernde Verbindung als Oxid berechnet ist und
 - 20 - das Zetapotential der Dispersion Werte kleiner Null oder gleich Null aufweist.
2. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kationenliefernde Verbindung eine amphotere Verbindung mit Be, Zn, Al, Pb, Fe oder
25 Ti als Kation, und Mischungen dieser Verbindungen umfasst.
3. Wässrige Dispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, die amphotere Verbindung eine Aluminiumverbindung ist.

4. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliciumdioxidpulver ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxidpulver ist.
- 5 5. Wässrige Dispersion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche zwischen 5 und 600 m²/g liegt.
6. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ihr pH-Wert zwischen 3 und 5 liegt.
- 10 7. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zur pH-Wert-Regulierung Säuren, bevorzugt Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, C1-C4-Carbonsäuren, oder Basen, bevorzugt Alkalihydroxide, Ammoniak, Ammoniumsalze oder
15 Amine eingesetzt werden.
8. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass ihre Viskosität bei einer Scherenergie von 1,28 s⁻¹ mindestens 10% kleiner ist, als die Viskosität einer Dispersion gleicher
20 Zusammensetzung, jedoch ohne kationenliefernde Verbindung.
9. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl der Agglomerate mit einer Größe von mehr als 1 µm mindestens 50%,
25 niedriger ist, als bei einer Dispersion gleicher Zusammensetzung, jedoch ohne kationenliefernde Verbindung.
10. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere
30 Sekundärpartikelgröße des Siliciumdioxidpulvers kleiner 200 nm ist.

11. Wässerige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie Konservierungsstoffe enthält.
12. Verfahren zur Herstellung der wässerigen Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass Siliciumdioxidpulver und mindestens eine kationenliefernde Verbindung in einer Menge zwischen 0,001 und 0,1 mg kationenliefernde Verbindung/m² Siliciumdioxid-Oberfläche in einem wässerigen Medium unter Bewegung in Kontakt gebracht werden.
13. Verfahren zur Herstellung der wässerigen Dispersion nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die kationenliefernde Verbindung, in fester Form oder als wässerige Lösung, zu einer wässerigen Dispersion von Siliciumdioxid gegeben wird.
14. Verfahren zur Herstellung der wässerigen Dispersion nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliciumdioxidpulver auf einmal oder portionsweise zu einer wässerigen Lösung der kationenliefernde Verbindung gegeben wird.
15. Verfahren zur Herstellung der wässerigen Dispersion nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Siliciumdioxidpulver und kationenliefernde Verbindung gleichzeitig, portionsweise oder kontinuierlich, in die flüssige Dispersionsphase eingetragen wird.
16. Pulver bestehend aus mindestens einer kationenliefernden Verbindung und Siliciumdioxidpulver, wobei der Anteil der kationenliefernden Verbindung, gerechnet als Oxid, zwischen 0,001 und 0,1 mg kationenliefernde Verbindung/m² Siliciumdioxid-Oberfläche liegt.
17. Pulver nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die kationenliefernde Verbindung eine

Aluminiumverbindung und das Siliciumdioxid ein pyrogen hergestelltes Siliciumdioxidpulver ist.

18. Verwendung der Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 11
zum chemisch-mechanischen Polieren von
5 Metalloberflächen, insbesondere zum Polieren von
Kupferoberflächen, zur Herstellung von ink-jet-
Papieren, für Gelbatterien, zur Klärung/Schönung von
Wein und Fruchtsäften, für wasserbasierende
Dispersionsfarben zur Verbesserung des
10 Schwebeverhaltens der Pigmente und Füllstoffe und zur
Erhöhung der Kratzfestigkeit, Verbesserung der
Stabilität und der „Schwärze“ von Rußdispersionen für
Ink-Jet-Tinten, Stabilisierung von Emulsionen und
Dispersionen im Biozid-Bereich, als Verstärker bei
15 Naturlatex und synthetischen Latices, im Sol-Gel-
Bereich, zur Beseitigung von Oberflächenklebrigkeiten
(Antiblocking), zur Erzielung eines Antirutscheffektes
(Antislip) bei Papier und Kartonagen, zur Verbesserung
der Rutschfestigkeit, zur Herstellung optischer Fasern,
20 zur Herstellung von Quarzglas.

Zusammenfassung

Stabilisierte, wässrige Siliciumdioxid-Dispersion

Wässrige Dispersion enthaltend Siliciumdioxidpulver,
5 welche in einem pH-Bereich zwischen 2 und 6 stabil ist, die
eine in diesem pH-Bereich wenigstens teilweise lösliche
kationenliefernde Verbindung enthält und deren
Zetapotential Werte kleiner Null oder gleich Null aufweist.
Sie wird hergestellt indem Siliciumdioxidpulver und
10 mindestens eine kationenliefernde Verbindung in einem
wässrigen Medium unter Bewegung in Kontakt gebracht
werden. Die Dispersion kann zum chemisch-mechanischen
Polieren von Metalloberflächen verwendet werden.

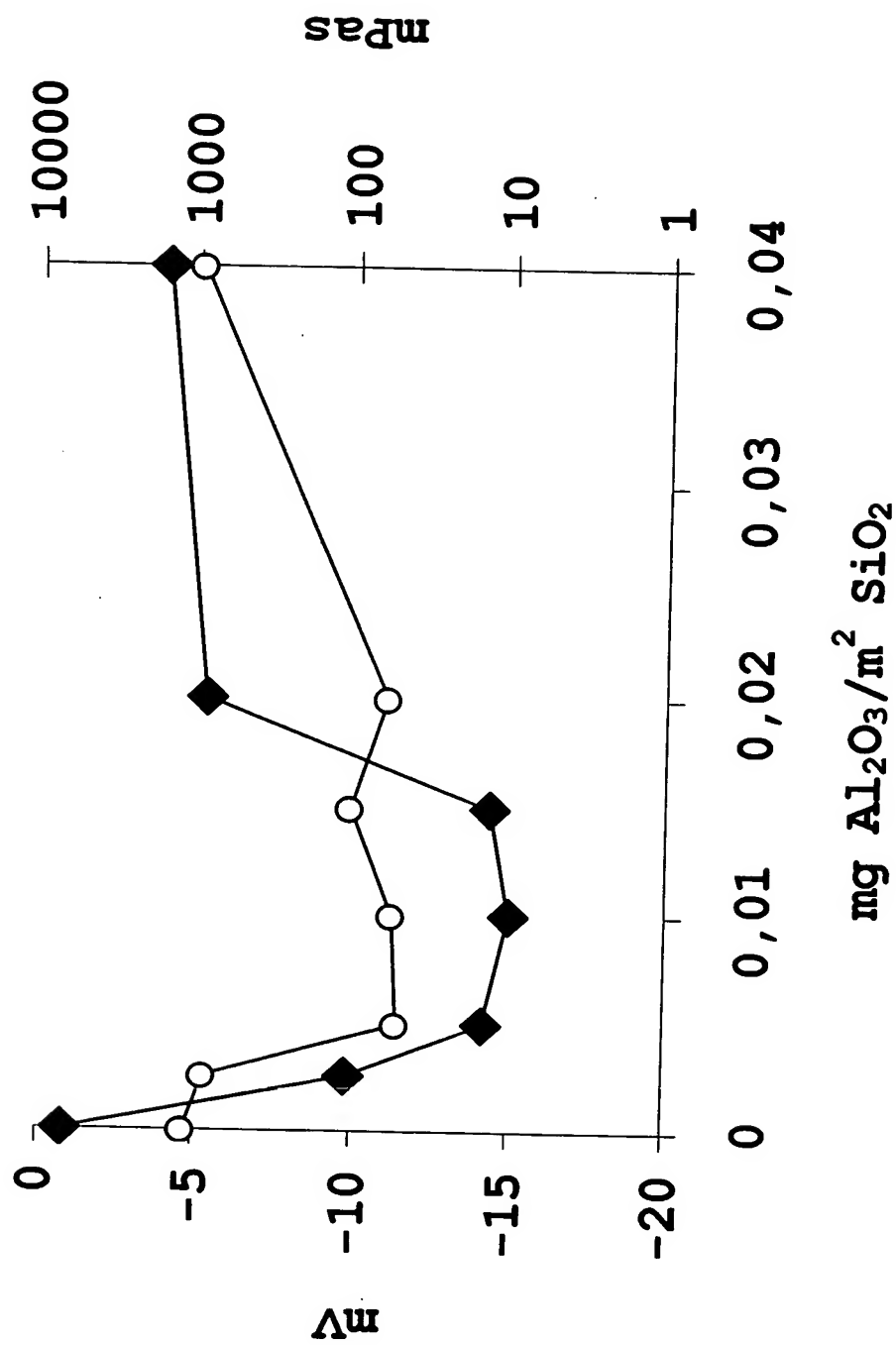


Fig. 1